

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-204628

(43)Date of publication of application : 20.11.1984

(51)Int.Cl.

C08J 9/12

(21)Application number : 58-080038

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.1983

(72)Inventor : KAMEMURA ICHIRO

TSUKIDA NOBUAKI

TANABE KIYOSHI

OTOSHI YUKIO

(54) PREPARATION OF RIGID FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: In preparing rigid foam by blending a polyol containing a specific polyol, a specified blowing agent, etc. with an isocyanate component, to improve compatibility of the polyol with the blowing agent, by adding a specific surface active agent to the polyol component.

CONSTITUTION: A polyol component containing a polyol having ≥ 100 , preferably 150W800 average hydroxyl number [preferably polyester polyol or polyol consisting of poly(ester)ether polyol containing oxyethylene group as main component], a halogenated hydrocarbon blowing agent (preferably trichlorofluoromethane) in \geq an amount solubilizable in the polyol, a polyoxyethylene aliphatic ester surface active agent (preferably polyoxyethylene-castor oil surface active agent having ≥ 50 number of oxyethylene groups) and a catalyst (e.g., isocyanate trimerization catalyst) is blended with an isocyanate component containing a polyisocyanate compound, expanded and cured.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—204628

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)11月20日
 C 08 J 9/12 C F F 6670—4F 発明の数 1
 発明請求 未請求

(全 9 頁)

④ 硬質フォームの製造方法

⑤ 特 願 昭58—80038
 ⑥ 出 願 昭58(1983)5月10日
 ⑦ 発明者 亀村一郎 横浜市鶴見区馬場5—16—8
 ⑧ 発明者 突田宣昭 横浜市鶴見区諏訪坂20—3
 ⑨ 発明者 田辺清士

横浜市戸塚区小菅ヶ谷町2804—
 77

⑩ 発明者 大歳幸男 横浜市旭区鶴ヶ峰2—59—1
 ⑪ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1
 番2号
 ⑫ 代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1. 発明の名称 硬質フォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオールあるいはポリオール混合物であつて平均水酸基価が100以上のポリオール類、ハロゲン化炭化水素系発泡剤、および触媒を含むポリオール成分およびポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分の少くとも2成分を混合し発泡硬化させて硬質フォームを製造する方法において、ポリオール成分がポリオール類に対して可溶量以上のハロゲン化炭化水素系発泡剤とポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤を含むことを特徴とする硬質フォームの製造方法。

2. ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤がオキシエチレン基数50以上のポリオキシエチレン—ヒマシ油系界面活性剤であり、かつその使用量がポリオール類100重量部に対し約0.5重量部以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。

3. 硬質フォームがポリオール類に対して過剰のポリイソシアネート化合物とイソシアネートを量化触媒を使用して得られるウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームであることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。

4. ポリオール類がポリエステルポリオール、またはオキシアルキレン基としてオキシエチレン基を含むポリエーテルポリオールあるいはポリエステルエーテルポリオールを主成分とするポリオール類であることを特徴とする特許請求の範囲第3項の方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームや硬質ポリウレタンフォームなどの硬質フォームを製造する方法に関するものであり、特にハロゲン化炭化水素系発泡剤のポリオールに対する相溶性を改善した硬質フォームの製造方法に関するものである。

ポリウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームや硬質ポリウレタンフォームなどの硬質フ

オームを製造する場合、ポリオールにあらかじめ発泡剤や触媒などを添加してなるポリオール成分を使用する場合が多い。このポリオール成分はポリオールシステム液と呼ばれる場合があり、またこのポリオール成分とイソシアネート成分を使用してフォームを製造する方法をブリミックス法と呼ぶ場合もある。この発泡剤を含むポリオール成分における一つの問題は発泡剤であるハロゲン化炭化水素系発泡剤とポリオールの相溶性である。ハロゲン化炭化水素系発泡剤は疎水性であるため比較的親水性であるポリオールと併用した場合両者が分離し易く均一な成分とはなり難い。たとえポリオール成分含有タンクを攪拌しながら使用したとしても、両者の性質の差が大きいと両者の割合が均一なポリオール成分を取り出すことは困難である。

疎水性のポリオールとしてはオキシアルキレン基として比較的多くのオキシプロピレン基を含むポリエーテルポリオールがあり、親水性のポリオールとしては比較的多くのオキシエテレ

ン基を含むポリエチルポリオール、ポリエステルポリオール、多価アルコールなどの低分子量ポリオールなどがある。従つて、相溶性を解決するには疎水性の高いポリオールを使用すれば良いと考えられる。しかし、ポリオールの種類は硬質フォームの種類や物性等に多くの影響を与える。従つて、親水性のポリオールを使用しなければならない分野は数多い。たとえば、反応性の高いポリオールが必要とされる場合、第1級水酸基の高いポリエーテルポリオール、即ち比較的オキシエチレン基含有量の高いポリエーテルポリオールが使用される。また、ウレタン変性ポリイソシアネートフォームを製造する場合、その耐熱性や難燃性を高めるためにオキシエチレン基含有量の多いポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールを使用することが好ましい。従つて、相溶性の高い疎水性のポリオールを使用する方法はこれら親水性の高いポリオールを使用しなければならない分野には適用できない。第2に発泡剤の使用量に

関連する問題がある。ポリオールがたとえ疎水性であつたとしても、ハロゲン化炭化水素系発泡剤の使用量が多くなるとそのポリオールに対する溶解量には限りがある。従つて、たとえは多量の発泡剤を使用する低密度硬質ポリウレタンフォームの製造の場合は、たとえ疎水性のポリオールを使用しても相溶性の問題を生じる場合がある。さらに、ウレタン変性ポリイソシアネートフォームを製造する場合、過剰のポリイソシアネート化合物を使用するためポリオールの使用量は硬質ポリウレタンフォームの場合に比べて少く、相対的にポリオールに対する発泡剤の使用量は著しく多量となり、ポリオールの性質にかかわらず相溶性の問題は非常に大きい。

硬質フォームの製造における上記ハロゲン化炭化水素系発泡剤とポリオールの相溶性を解決する手段として、ハロゲン化炭化水素系発泡剤をイソシアネート成分に添加して使用する方法が知られている。しかし、この方法はポリオー

ル成分とイソシアネート成分の混合比の差を著しく大きくし、定量的にかつ均一に両者を混合することを困難とする。また、親水性のポリオールと疎水性のポリオールを併用して少しでも相溶性を向上させようとする方法も知られている（たとえば、特公昭57-22052号参照）が、前記のように硬質フォームの物性を低下させる虞れがあり、相溶性向上の程度も限られ、充分な解決策とはいえないものである。

本発明者はハロゲン化炭化水素系発泡剤のポリオールに対する相溶性を高めるために種々の添加剤を検討した。疎水性の化合物を親水性の化合物に可溶化ないしは分散化させる添加剤として界面活性剤の使用は有効な手段と思われる。従つて、種々の界面活性剤についてハロゲン化炭化水素系発泡剤のポリオールに対する可溶化の効果あるいは安定に分散させる効果について検討したところ多くの界面活性剤は効果がなくあるいは不充分な効果しか有していないかつた。しかし、さらに検討を進めたところ、ポリオキ

特開昭59-204626(3)

シエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤が顯著な効果を有していることを見い出した。本発明はこの特定界面活性剤を相溶化向上のために使用した硬質フォームの製造方法に関するものであり、即ち、

ポリオールあるいはポリオール混合物であつて平均水酸基価が100以上のポリオール類、触媒、およびハロゲン化炭化水素系発泡剤を含むポリオール成分およびポリイソシアネート化合物を含むイソシアネート成分の少くとも2成分を混合し発泡硬化させて硬質フォームを製造する方法において、ポリオール成分がポリオール類に対して可溶量以上のハロゲン化炭化水素系発泡剤とポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤とを含むことを特徴とする硬質フォームの製造方法、

である。

ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤はエチレンオキシドなどのアルキレンオキシドが付加しうる水酸基などの官能基を有する

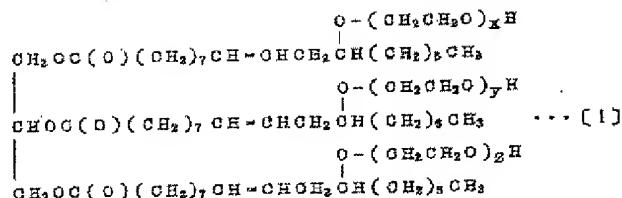
脂肪酸エステルにエチレンオキシドのみ、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドなどの他のエポキシドを付加して得られる化合物である非イオン系界面活性剤が適当である。他のエポキシドがエチレンオキシドと併用される場合、他のエポキシドは炭素数3以上のアルキレンオキシドであることが好ましく、またそれら併用の場合における全エポキシド中のエチレンオキシドの割合は約80モル%以上、特に90モル%以上が好ましい。また、エチレンオキシドと他のエポキシドとを付加する場合、それらはランダムに(即ち両者を混合して)付加することもでき、それらを別々に付加してブロック状の連鎖を形成してもよく、また両方法を組み合せることもできる。最も好ましくはオキシアルキレン基として実質的にオキシエチレン基のみを有する化合物である。脂肪酸エステルとしては、グリセリン系やソルビタン系などの水酸基含有化合物のモノあるいはポリ脂肪酸エステルがある。水酸基含有化合物のエステル化され

ていない水酸基や脂肪酸類のエステル化されない水酸基やカルボン酸基などの脂肪酸エステルの官能基にエチレンオキサイドなどのエポキシドが付加される。脂肪酸としては不飽和あるいは飽和の水酸基を有するかあるいは有しない炭素数8以上の高級脂肪酸が適当である。特に、ラウリン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸などの炭素数10～20の高級脂肪酸が好ましい。リシノール酸などの水酸基を有する脂肪酸の場合、グリセリントリエステルなど水酸基含有化合物の水酸基はすべてエステル化されていてもよい。しかし、水酸基や他の官能基を有していない脂肪酸の場合は、水酸基含有化合物の少くとも1つの水酸基は残つてゐる必要がある。いずれにせよ、脂肪酸エステルはエチレンオキシドが付加しうる官能基を少くとも1つ有する化合物である必要があり、たとえばカルボン酸基1個以外に官能基を有しない脂肪酸のグリセリンエステルではグリセリンモノ

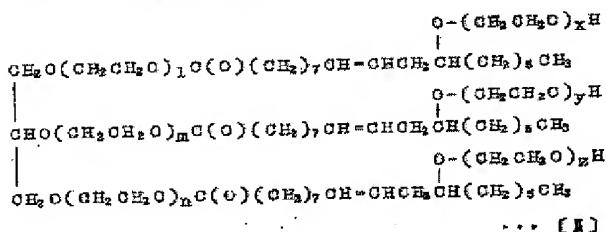
(あるいはジ)脂肪酸エステルである必要がある。好ましい脂肪酸エステルは少くとも2個の水酸基を有する化合物である。これは、この脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物等が少くとも2個の水酸基を有することより、ポリイソシアネート化合物と反応しポリウレタンの鎖の一部となりうるからであろうと思われる。

最も好ましい脂肪酸エステルはヒマシ油あるいは水素添加ヒマシ油である。ヒマシ油はリシノール酸のグリセリントリエステルであり、リシノール酸が水酸基を有しているのでヒマシ油は3個の水酸基を有する脂肪酸エステルである。水素添加ヒマシ油はリシノール酸の不飽和二重結合を水素添加して得られる飽和の脂肪酸トリエステルであり、同様に3個の水酸基を有している。ヒマシ油はリシノール酸以外の他の脂肪酸グリセリンエ斯特ルを含んでいるが脂肪酸の主成分(通常80質量%以上)はリシノール酸である。ポリオキシエチレン付加ヒマシ油は次のような式[I]で表わされる化合物を主成分と

する。



$x + y + z$ は通常 2 ～ 6 以上の整数、特に 5 ～ 15 が適当である。ポリオキシエチレン付加水素添加ヒマシ油は上記式 [I] の化合物の不飽和基を飽和基に変えた化合物である。さらに、グリセリンにエチレンオキシドを付加した後リシノール酸とニステル化した下記式 [II] で表わされる化合物も好ましい。



よい。しかし好ましくは上記脂肪酸エステル系の水酸基含有化合物に実質的にエチレンオキシドのみを付加して得られる非イオン系界面活性剤が適当であり、より好ましくは少なくとも 2 個の水酸基を有するポリオキシエチレン脂肪酸エステル系の界面活性剤が適当である。そして最も好ましい化合物は前記ポリオキシエチレンヒマシ油系界面活性剤である。

本発明において上記ポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤（以下単に界面活性剤という）の使用量はポリオールとハロゲン化炭化水素系発泡剤の相対量で決められ、発泡剤の量が多い程界面活性剤の量を多くする必要がある。しかし、通常はポリオール 100 重量部に対して少くとも 0.5 重量部、特に 5 ～ 20 重量部の使用が好ましい。界面活性剤の使用によりポリオール可溶性以上の発泡剤はポリオールに溶解するようになる。界面活性剤の量が多くなる程発泡剤のポリオールに対する可溶化量は多くなる。しかし、界面活性剤の使用量が過剰と

上記式 [II] において $x + y + z$ は 1 以上の整数であり、 $x + y + z + \alpha + \beta$ は通常 2 ～ 6 以上の整数、特に 5 ～ 15 が適当である。水素添加ヒマシ油と同様上記式 [II] で表わされる化合物の水素添加物も使用できる。これらの化合物において、オキシエチレン基の一部（好ましくは 10 モルタ以下）は他のオキシアルキレン基などのエボキシドの残基で置換されていてもよいか、好ましくは実質的にオキシエチレン基のみを含む。これら、式 [I] あるいは式 [II] で表わされる化合物、その水素添加物、あるいはそのオキシエチレン基の一部を他のオキシアルキレン基等で置換した化合物を以下ポリオキシエチレン-ヒマシ油系界面活性剤と呼ぶ。

本発明におけるポリオキシエチレン脂肪酸エステル系界面活性剤としては上記に説明した化合物に限られるものではなく、たとえばポリエチレングリコールのモノあるいはジ脂肪酸エステルなどの多数のオキシエチレン基と少くとも 1 個の脂肪酸残基を有するエステルであつても

なると硬質フォームに対する影響も無視できなくなる。従つて、発泡剤の量がさらに多いと可溶化されない発泡剤が残る場合も考えられる。しかしながら、このさらに可溶化されない発泡剤があつても、この発泡剤は界面活性剤の使用によりポリオール中に均一に分散し、比較的安定な分散体となり、発泡剤とポリオールの不均一な混合物に起因する問題は解決される。なお、本発明における界面活性剤の使用は硬質フォームの製造に使用されることが多い有機シリコン系整泡剤の使用を必要とする効果もある。勿論、本発明において有機シリコン系整泡剤を併用することは可能である。

本発明におけるポリオール類はポリオールあるいはポリオール混合物からなり平均水酸基価は 100 以上である。平均水酸基価が 100 以上となる限り、ポリオール混合物は 1 種以上の水酸基価 100 未満のポリオールを含んでいてもよい。ポリオール類のより好ましい平均水酸基価は約 150 ～ 800 であり、この場合もこ

の範囲外の水酸基価を有するポリオールを含んでいてもよく、ある場合にはこの範囲よりも低い水酸基価のポリオールとこの範囲よりも高い水酸基価のポリオールの組み合せであつてもよい。本発明においてポリオールとは少くとも2個のアルコール性水酸基を有する化合物をいうものとし、それ以外に他の官能基を有する化合物（たとえばジアルカノールアミン）も含まれる。ポリオールとしては、たとえばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエスチルエーテルポリオール、多価アルコール、2以上の水酸基を含むアルカノールアミンなどがある。平均水酸基価100以上のポリオールは比較的低分子量のポリオールであるので一般的にハロゲン化炭化水素系発泡剤との相溶性が少い。さらに、前記親水性の高いポリオールを多く含むポリオール類はハロゲン化炭化水素系発泡剤との相溶性が低く、本発明の適用が有効である。

ポリオールとしてはたとえば次のような化合

レンクリコール、プロピレンクリコール、ジプロピレンクリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン。

アルカノールアミン：ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン。

後述するように、本発明は特にウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームの製造に適している。ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム用のポリオールは特に親水性のポリオールが適している。特にオキシアルキレン基として多くのオキシエチレン基を有するポリエーテルポリオールやポリエステルエーテルポリオール、またはポリエステルポリオールが適当である。ポリエーテルポリオールとしては全オキシアルキレン基の内少くとも30モル%以上、特に50モル%以上がオキシエチレン基であるポリエーテルポリオールが適当であり、さらにオキシアルキレン基として実質的にオキシエチレン

物があるが、これらに限られるものではない。

ポリエーテルポリオール：水、多価アルコール、多価フエノール、アルカノールアミン、ポリアミン、その他のエポキシドが付加しする官能基を少くとも2個有するイニシエーターにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加して得られる化合物。

ポリエステルポリオール：多価アルコールと多価カルボン酸あるいはその無水物等の酸誘導体を反応させて得られる化合物。

ポリエステルエーテルポリオール：多価アルコールあるいはポリエーテルポリオールと多価カルボン酸あるいはその酸誘導体を反応させた後あるいはその反応と同時にアルキレンオキシドを反応させて得られる化合物、またはポリエーテルポリオールと多価カルボン酸あるいはその酸誘導体を反応させて得られる化合物。

多価アルコール：エチレンクリコール、ジエチ

レンクリコール、プロピレンクリコール、ジプロピレンクリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン。

アルカノールアミン：ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン。

後述するように、本発明は特にウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームの製造に適している。ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォーム用のポリオールは特に親水性のポリオールが適している。特にオキシアルキレン基として多くのオキシエチレン基を有するポリエーテルポリオールやポリエステルエーテルポリオール、またはポリエステルポリオールが適当である。ポリエーテルポリオールとしては全オキシアルキレン基の内少くとも30モル%以上、特に50モル%以上がオキシエチレン基であるポリエーテルポリオールが適当であり、さらにオキシアルキレン基として実質的にオキシエチレン

基のみを有するポリエーテルポリオールが好ましい。ポリエステルエーテルポリオールとしては同様に含まれるオキシアルキレン基の内少くとも30モル%以上、特に50モル%以上がオキシエチレン基である化合物が好ましい。また、ポリエステルポリオールは少くとも1個の芳香核を有することが好ましく、特に多価フエノール（たとえばビスフエノールA）-アルキレンオキシド付加物であるポリエーテルポリオールおよび芳香族多価カルボン酸（あるいはその酸誘導体）の少くとも一方、好ましくは両方を使用して得られるポリエステルエーテルポリオール、さらに好ましくは含まれるオキシアルキレン基中のオキシエチレン基が上記範囲にあるこの芳香核を有するポリエステルエーテルポリオールが好ましい。最も好ましいポリエステルエーテルポリオールは多価フエノール-アルキレンオキシド付加物および／または芳香族カルボン酸（あるいはその酸誘導体）の少くとも一方を使用し、ポリエスチル形成反応と同時に

るいはポリエステル形成後アルキレンオキシドを付加して得られ、しかも含まれる全オキシアルキレン基中のオキシエテレン基が上記範囲にあるポリエステルエーテルポリオールである。ポリエステルポリオールとしては、前記特公昭57-22052号公報に記載されているようを公知のポリエステルポリオールが適当である。

ウレタン変性ポリイソシアヌートフォーム用のポリオールとしては、上記のようなポリオールの使用が好ましく、またそれらの少くとも1種を主成分とするそれらポリオールの混合物またはそれらの少くとも1種を主成分とする他のポリオールとの混合物も好ましい。特に、上記ポリエステルエーテルポリオールの少くとも1種、またはそれを主成分としてオキシエテレン基含有量の高いポリエーテルポリオールと組み合せたポリオールが好ましい。なお、前記多価フェノールとしては、たとえばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、フェノール-ホルムアルデヒ

ド初期縮合物などがあり、芳香族多価カルボン酸としては、たとえばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、およびこれらのハロゲン化物などがあり、さらに他のカルボン酸としては、たとえばコハク酸、シニウ酸、アジピン酸、ヘクト酸、マレイン酸、ハロゲン含有ヘクト酸などがある。

本発明において、膨泡剤としてハロゲン化炭化水素系発泡剤の使用は必須であるが、さらに水を併用してもよい。ハロゲン化炭化水素系発泡剤としては、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、ジプロモモノフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、1,1,2トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、塩化メチレンなどが使用でき、これは2種以上併用しうる。特に好ましいハロゲン化炭化水素系発泡剤はトリクロロフルオロメタンである。その使用量はポリオール100重量部に対して少くとも20重量部以上が適当であるが、ポリオールに対する

溶解度が低い場合はこれに限られるものではない。好ましくは、40～200重量部特に60～150重量部である。水の使用量は特に限定されないが、通常ポリオール100重量部に対し約5重量部以下である。

本発明におけるポリオール成分はさらに触媒を含む。触媒は硬質フォームの種類によつて異り、たとえば硬質ポリウレタンフォームを製造する場合、触媒としてはトリエチレンジアミンなどの3級アミン系触媒および/またはジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物系触媒が適当である。ウレタン変性ポリイソシアヌートフォームを製造する場合は、イソシアネート3量化触媒、たとえば有機カルボン酸のアルカリ金属塩や他の金属塩、4級アンモニウム塩、ホスフィン類、が使用され、場合によつては上記3級アミン系触媒などのポリウレタン製造用触媒を併用しうる。その他、ウレタン変性カルボジイミドフォームなどの他の硬質フォーム製造の場合、適宜の触媒を使用しうる。ポリオー

ル成分に添加しうる任意の添加剤としては、たとえば、有機のシリコン系整泡剤などの整泡剤、ハロゲン化炭化水素系発泡剤の分解防止用の安定剤、低級あるいは高級1個アルコールなどの脆性改良剤、可塑剤、抗酸化剤や紫外線吸収剤などの硬質フォーム安定化剤、顔料や着色剤、ガラス繊維、マイカ、炭酸カルシウムなどの充填剤、難燃剤、などがある。

イソシアネート成分は通常ポリイソシアネート化合物のみからなるが、場合によりポリイソシアネート化合物と非反応性の添加剤、たとえばハロゲン化炭化水素系発泡剤の一部や充填剤など、を加えてもよい。ポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族、脂環族、その他のポリイソシアネート化合物やその変性体を使用でき、特に芳香族ポリイソシアネート化合物が適当である。ポリイソシアネート化合物は2種以上併用してもよく、また粗製物などの不純物を含んでいてもよい。ポリイソシアネート化合物としては、たとえば、トリレンジイソシ

アネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボロンジイソシアネートなどがあり、それらの変性体としては、たとえばプレポリマー型変性体やカルボジイミド変性体などがある。

ポリイソシアネート化合物の使用量は目的とする硬質フォームの種類によつて変る。ポリオール等の水酸基を有する化合物の全水酸基の数(アミノ基などの他のイソシアネート遙反応性の基を有する場合はこの数を加える)に対するイソシアネート基の数で表わして、硬質ポリウレタンフォームを製造する場合は $0.8 \sim 1.5$ 、特に $0.9 \sim 1.3$ が適当であり、ウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを製造する場合はさらに過剰量、即ち $1.5 \sim 2.0$ 、特に $2.0 \sim 2.5$ が適当である。

なお、本発明における硬質フォームの製造方法は特に制限されず、たとえばワンショット法、

特開昭59-204628(ア)
導入ポリマー法、反応射出成形法、スプレー法などに適用しうるものである。

以下に本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例や比較例に使用したポリオールは以下の如きに示すものであり、界面活性剤は以下の如きに示すものである。

I. ポリオール

ポリオールA：ビスフェノールA 1モルに3モルのプロピレンオキシドを付加して得られる化合物50部(重量部、以下同様)、無水フタル酸20部、エテレンオキシド20部、およびKOH 0.1部を120℃で2時間反応させた後未反応物を減圧除去して得られた水酸基価200のポリエステルエーテルポリオール。

ポリオールB：1,4-ブタンジオール25部、無水フタル酸40部、エテレンオキシド35部、およびKOB 0.1部を上記と同様

に反応させて得られた水酸基価300のポリエステルエーテルポリオール。

ポリオールC：フタル酸とアジピン酸の混合物(重量比4:1)とエテレングリコールを反応させて得られる水酸基価320のポリエステルポリオール。

ポリオールD：水酸基価280のポリエチレングリコール。

ポリオールE：ゾルビトールにエテレンオキシドを付加して得られる水酸基価300のポリエーテルポリオール。

ポリオールF：ゾルビトールにプロピレンオキシドを付加して得られる水酸基価300のポリエーテルポリオール。

II. 界面活性剤

界面活性剤a：ポリオキシエチレン-水素添加ヒマシ油(オキシエチレン基數200)

界面活性剤b：ポリオキシエチレン-水素添加ヒマシ油(オキシエチレン基數100)

界面活性剤c：ポリオキシエチレン-水素添

加ヒマシ油(オキシエチレン基數200)

界面活性剤d：ポリオキシエチレン-ヒマシ油(オキシエチレン基數100)

界面活性剤e：前記構造式【I】で表わされるポリオキシエチレン-ヒマシ油($\text{ユ}+\text{ア}+\text{ム}=10$ 、 $\text{エ}+\text{ア}+\text{ム}=100$)

界面活性剤f：ポリオキシエチレン-ヒマシ油(オキシエチレン基數10)

界面活性剤g：ノニルフェノール-エテレンオキシド付加物(オキシエチレン基數13)

界面活性剤h：ノニルフェノール-エテレンオキシド付加物(オキシエチレン基數8.5)

参考例、比較参考例

ポリオール、R-11(トリクロロフルオロメタン)、及び界面活性剤を100:x:100の重量比で混合し、20日間静置した後の液の均一さを観察した。液全体の95%以上が均一なものを発泡システムとして实用性ありと判定

した。結果を以下の第1表(参考例)、および第2表(比較参考例)に示す。表中判定○は液の95%以上均一なもの、×は95%以上の均一相がないものを示す。

参考例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリオールの種類	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	D	D	D	E	E
界面活性剤の種類	a	a	b	c	d	e	a	d	a	d	a	d	a	b	d
R-11量(x)	50	100	150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
判定結果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

第1表

比較参考例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ポリオールの種類	A	A	A	A	B	B	B	B	D	D	D	D	E	E	F
界面活性剤の種類	a	b	c	d	e	f	g	h	a	b	c	d	e	f	g
R-11量(x)	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	140
判定結果	○	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	○	×	○

第2表

実施例、比較例

下記处方のポリオール成分42.0(比較例では45.0部)部と“EAPI-135”(化成アップジョン社製ポリメチレンポリフエニルイソシアネート)8.0部を使用し、液温20℃で两者を混合し、20.0mm×20.0mm×20.0mmの木製ボックス内で発泡硬化してウレタン変性ポリイソシアヌレートフォームを製造した。実施例1～6はポリオール成分混合後24時間静置しそのままイソシアネート成分と混合してフォームを製造したものである。比較例1～6はポリオール成分混合後直ちにイソシアネート成分と混合してフォームを製造したものである。同じポリオールを使用したフォームは実施例、比較例ともほぼ同じ物性を有していた。なお、比較例6は発泡剤の量がポリオールに対して可溶量使用した例である。

また、フォーム製造7日後にそのフォームの燃焼性をASTM D-1692に従つて試験した。これらの結果を下記第3表(実施例)と第4表(比

較例)に示す。

ポリオール成分:

ポリオール	2.0 部
イソシアネート3量化触媒 ⁽¹⁾	1.0 g
整泡剤 ⁽²⁾	1.0 g
R-11	2.3 g
界面活性剤	2.0 g

注(1) 四級アンモニウム塩系触媒(商品名“ダブコTMR”)

(2) トーレシリコン社製シリコン系整泡剤(商品名“SH-193”)

第3表

実施例番号	1	2	3	4	5	6
ポリオールの種類	A	A	A	B	C	D
界面活性剤の種類	a	c	d	a	a	a
フリー密度(g/m ³)	21.8	22.1	22.0	22.0	22.5	21.6
燃焼距離(cm)	13	13	14	19	23	25

第4表

比較例指号	1	2	3	4	5	6
ボリオールの種類	A	B	C	D	E	F
界面活性剤	なし	なし	なし	なし	なし	なし
フリー密度 (kg/m ³)	21.6	22.2	22.6	21.6	22.8	23.5
燃焼距離 (mm)	13	19	22	24	38	58

